

令和 6 年 9 月 22 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14766

研究課題名（和文）PDF解析による低結晶性酸化鉄カソード材料の高電池性能発現メカニズムの解明

研究課題名（英文）Elucidation of the Mechanism of High Battery Performance of Iron Oxide Cathode with Low Crystallinity by PDF Analysis

研究代表者

高橋 勝國（Takahashi, Masakuni）

岡山大学・環境生命自然科学学域・助教

研究者番号：90908196

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、酸化鉄の材料複合化によって材料の欠陥構造を制御し、欠陥構造が電池性能に与える影響を明らかにした。その結果、酸化鉄アモルファス複合材料は、通常のアモルファス酸化鉄と比較して高いレート特性およびサイクル特性を示しただけでなく、既存材料であるコバルト酸リチウムと比較しても高いレート特性を示すことが明らかになった。また、二体相関関数解析によって、アモルファス複合材料の構造評価を行った。酸化鉄の材料複合化に伴う構造変化は確認できたが、欠陥構造と電池性能の相関性を明らかにするためには、より詳細な構造解析が必要であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではリチウムイオン二次電池の高性能化のために、アモルファス正極材料の材料複合化による欠陥構造の制御と電池性能との相関性の解明を行った。その結果、材料複合化によって従来の正極材料と比較して高速充放電可能なアモルファス酸化鉄複合材料の開発に成功した。得られた知見は、電気化学分野の発展に繋がるだけでなく、今後のアモルファス正極材料の開発にとっても重要なものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we controlled the defect structure of the material by material compositing of iron oxide and clarified the effect of the defect structure on battery performance. As a result, it was found that the amorphous iron oxide compositing with other material not only exhibited higher rate and cycle properties compared to normal amorphous iron oxide, but also compared to the existing material, lithium cobalt oxide. The structure of the amorphous composite material was also evaluated by pair distribution function analysis. Although the structural changes associated with the material composites of iron oxide were confirmed, it became clear that more detailed structural analysis is needed to clarify the correlation between the defect structure and battery performance.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン二次電池 正極材料 酸化鉄

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現に向けて、電気自動車やスマートグリッドの普及拡大が求められている。Li イオン二次電池 (LiB) は、高いエネルギー密度を有するため、電気自動車や電動自動車の動力源、スマートグリッドにおける電力調整機の役割を担っており、低炭素・持続可能社会の実現に向けたキーデバイスになっている。この LiB のカソード材料に要求される性能、コスト、毒性などの基準は年々高くなっている。これらの要求に応えるためには、上述した要因のボトルネックの一つになっている既存の正極材料の代替となる正極材料の開発が求められている。

一般的に LIB の正極材料には、層状構造を持つ LiCoO_2 (LCO) や $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) が利用されている。これらの層状化合物は、充電可能速度が比較的速いが電気自動車等への利用する場合には性能が不足している。また、LCO や NCM に利用されているコバルトは、高価で、資源埋蔵量が少なく、供給安定性が低い。そのため、電池自体が高コストとなるだけでなく、将来的に需要量に対して供給量が不足することが予想されている。これらの課題解決に向けて、構造内に拡散パスを有する限られた結晶構造を形成する限られた元素のみの狭い探索領域での材料開発が行われてきた。しかしながら、この限定された材料探索では要求を満たすことが困難となっているため、低結晶性の材料などの未踏領域での材料探索が重要になってきている。

近年、低結晶性の酸化鉄は、結晶性の高い酸化鉄と比較して高い電池容量と速い充電可能速度を示すことが報告され、材料の結晶性の低減が電池性能の向上に有効であることが明らかになった。現在、低結晶性の材料に含まれる大きな空隙が、Li イオンの速い拡散経路および挿入サイトとして機能するために、高い電池性能を示したという仮説が立てられている。しかし、空隙の構造を制御することだけでなく、一般的な手法では低結晶性材料の詳細な構造解析を行うことが困難であるために、実際に空隙の構造と電池性能の相関性を示した研究結果は未だ明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究では、低結晶性 Fe_2O_3 中の空隙サイズを制御する手法および定量評価する手法を確立し、材料中の空隙サイズが電池性能に寄与することを実証する。そして、空隙が電池性能に寄与するメカニズム並びに電池性能を支配する構造的要素を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、酸化鉄の材料複合化を行い、複合する材料によって材料の空隙サイズを制御することを試みた。そして、空隙サイズに対応する Fe-Fe 原子間距離を高エネルギー X 線回折測定と二体相関関数(PDF)解析を組み合わせた手法によって定量評価し、充電速度や可逆的な電池容量との相関性を明らかにする。その結果を基にして、空隙サイズが電池性能を向上する詳細なメカニズム並びに電池性能を支配する構造的要素を解明する。

4. 研究成果

ボールミリングによって調製した酸化鉄複合材料は、Fig.1 に示すように XRD 測定によってアモルファス酸化鉄が示すブロードな回折ピークを示し、酸化鉄と複合化した他の材料の特徴的な回折ピークは観察されなかった。また、この酸化鉄のブロードなピークは、複合材料の割合によってピークがシフトする傾向を示した。この結果から、酸化鉄と他の材料はボールミリングによって固溶し、アモルファス複合材料を形成することを確認した。

ボールミリングによって調製した複合材料のリチウムイオン二次電池用正極材料として性能を評価するために充放電試験を行い、既存材料である LCO との性能比較も行

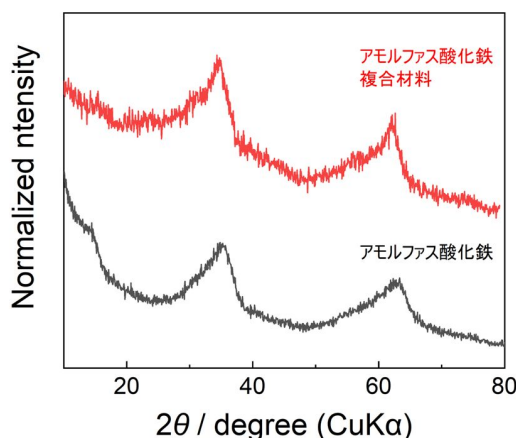


Fig.1 アモルファス酸化鉄の複合化前後の XRD パターン

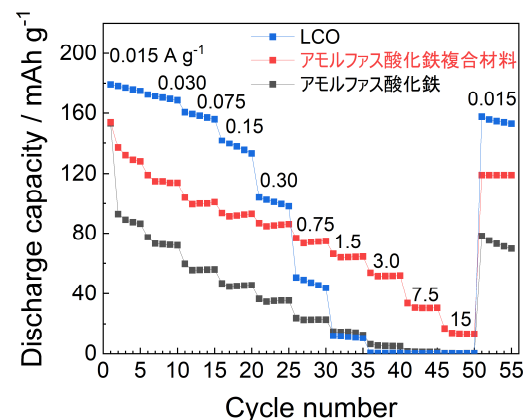


Fig.2 アモルファス酸化鉄、アモルファス酸化鉄複合材料、LCO のレート特性試験結果

った。その結果、アモルファス酸化鉄複合材料は、複合化前の酸化鉄と比較して高いレート特性およびサイクル特性を示した。加えて、既存材料である LCO と比較して高速充放電時の電池容量が高いことが明らかになり、アモルファス酸化鉄複合材料は従来の正極材料よりも高速で充放電可能であることが示された。

この複合材料を高エネルギー X 線回折測定と PDF 解析によって材料の構造解析を行った結果、Fe-Fe 原子間距離は、複合化する材料の比率が増加するのに伴って、短くなる傾向を示した。また、PDF 解析で得られた Fe-Fe 原子間距離が短くなる

のに伴って、電荷移動抵抗も減少する傾向を示した。このことから、Fe-Fe 原子間距離の減少による電子伝導性の向上が高いレート特性を示した一要因であることが示された。一般的に、リチウムイオンが伝導する Fe-Fe 原子間距離が短くなるとイオン伝導性が低下すると考えられるが、本研究で得られたアモルファス複合材料は原子間距離が減少しているのにも関わらずイオン伝導性が向上する傾向を示した。この要因について明らかにするためには、本研究で得られた 2 次元情報を 3 次元構造に拡大し、イオン伝導パスについてより詳細な検討が必要であることが明らかになった。

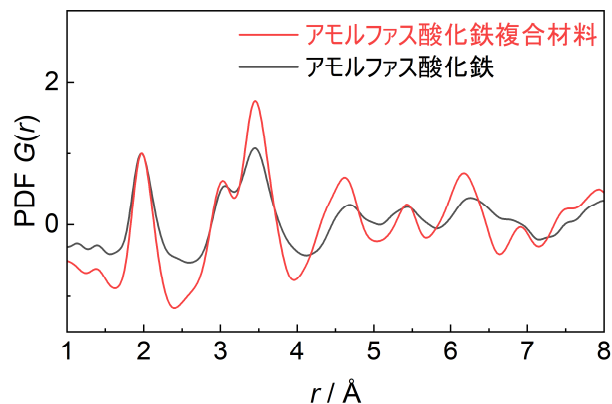


Fig.1 アモルファス酸化鉄の複合化に伴う構造変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------